

FOR BE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-091037

(43)Date of publication of application : 10.04.1989

(51)Int.Cl.

G01N 21/05
G01N 21/64

(21)Application number : 62-247882 (71)Applicant : HITACHI LTD

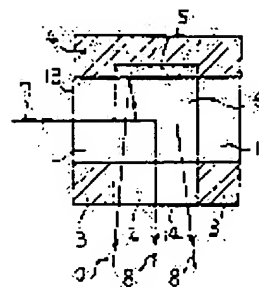
(22)Date of filing : 02.10.1987 (72)Inventor : WATANABE YOSHIO
KAMAHORI MASAO
MIURA JUNKICHI
TAKI MAMORU
MIYAGI HIROYUKI

(54) CELL FOR FLUOROMETRIC ANALYSIS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sample cell of low capacity and high sensitivity, by a method wherein a sample part for holding a sample is formed by fixing transparent members and opaque members so that the part has a rectangular section, while a light-reflecting layer is provided on the inner surface of the wall of the sample cell.

CONSTITUTION: The section of a sample cell is formed by transparent members 1 and 2 made of transparent quartz or the like, opaque members 3 and 4 made of black quartz or the like, a light-reflecting layer 5, and a sample part 6 surrounded by these elements and having a rectangular (square or oblong) section. An excitation light 7 is



applied to the sample cell through an excitation light incident surface 13 and excites a fluorescent material in a sample, and the fluorescence emitted by the fluorescent substance is irradiated in all directions. Out of this fluorescence, a direct emission 8 directed directly to a fluorescence emitting surface 14 and passing through this fluorescence emitting surface 14 and a reflected emission 9 directed to the light-reflecting layer 5 and passing through the aforesaid fluorescence emitting surface after reflected by this light-reflecting layer 5 can be detected as the fluorescence, and therefore high sensitivity can be attained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開 248

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-91037

⑪ Int. Cl.

G 01 N 21/05
21/64

識別記号

庁内整理番号

7706-2G
Z-7458-2G

⑬ 公開 昭和64年(1989)4月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 蛍光分析用セル

⑮ 特 願 昭62-247882

⑯ 出 願 昭62(1987)10月2日

⑰ 発 明 者 渡 辺 吉 雄 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑰ 発 明 者 釜 堀 政 男 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑰ 発 明 者 三 浦 順 吉 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑰ 発 明 者 滝 守 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑱ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光分析用セル

2. 特許請求の範囲

1. 紫外・可視域の光を放射する光源と、該光源からのある特定の波長域の励起光を試料セルに照射する励起波長選択器と、該試料セルの試料から発する蛍光を励起光が入らないような方向から取り出した後にそのスペクトルを測定する蛍光波長選択器と光検出器とを含んで成る蛍光光度計において、前記試料セルは、試料を入れる試料部が断面角形となるように透明部材と不透明部材を固着して形成すると共に、試料セルの蛍光出射面および／または励起光入射面と対向する試料セル壁内面に光反射層を設けたことを特徴とする蛍光分析用セル。

2. 特許請求の範囲第1項において、試料セルを構成する不透明部材は、断面角形と試料部の少なくとも4隅に接して設けたことを特徴とする蛍光分析用セル。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項において、

光反射層は耐食性金属層、あるいは光高反射率金属と該光高反射率金属を被覆する耐食性透明材料で構成した層を蒸着、あるいはスパッタリングでセル部材上に形成することを特徴とする蛍光分析用セル。

4. 特許請求の範囲第3項において、耐食性金属はロジウムまたはイリジウムであり、光高反射率金属アルミニウム、耐食性透明材料はシリコン化合物であることを特徴とする蛍光分析用セル。

5. 特許請求の範囲第1項ないし第4項において、透明部材は透明石英、不透明石英は黒色石英であることを特徴とする蛍光分析用セル。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は蛍光光度計に係り、特に試料セル容量を小さくしても高感度の分析をするに好適な蛍光分析用セルに関する。

〔従来の技術〕

従来の蛍光光度計用の試料セルは、特開昭56-82543号や実開昭56-174046号に記載のように、透明部材から成る断面角形の試料セルの蛍光出射面および／または励起光入射面と対向するセル壁外面に光反射層を形成して高感度化するが、特開昭60-78334号に記載のように、透明部材と不透明部材とから成る断面矩形的試料セルを作製することにより、低容量化を行っていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術のうち、試料セル壁の外面に光反射層を形成する方式は、透光と光反射層の形成位置について配慮がされておらず、試料セルの壁面において散乱された光が蛍光波長選択器へ混入したり、光反射層に隣接した透明部材での光量損失の問題があつた。これを蛍光光度計の構造の概略図である。第4図で簡単に説明する。この図において、試料セルは断面図であり、試料部24、透明部材21、光反射層22、28、被覆層23から成り、光源25から放射された光から励起波長選択器26で励起光27を得て、該試料セルに入

射させる。励起光は試料セルの励起光入射面40に対向するセル壁外面の光反射層28で反射し、試料部24を往復して励起光路長が2倍になる。一方、透明部材21の壁面で励起光が散乱され、蛍光波長選択器31へ向う。蛍光物質から生ずる蛍光は、試料セルの蛍光出射面50へ直接向う光の他に、該蛍光出射面50に対向する方向に向う光もあり、これはセル壁外面の光反射層22で反射され、蛍光出射面50に向い、両者が試料セルからの出射光30となり、測定される蛍光の光量が増大する。該出射光30は蛍光波長選択器31で波長を選択し、光検出器32で受光するが、励起光と蛍光の波長が近い時は、励起光の透光が問題となる。さらに、光反射層の形成により、測定される蛍光の光量は増加するが、透明部材21の中を励起光や蛍光が往復通過する際に、光量の損失が生ずる。特に、試料セルの耐圧が要求される液体クロマトグラフ用の蛍光光度計においては、透明部材21の厚さが必要であり、光量損失は顕著である。

従来技術のうち、透明部材と不透明部材で作る断面矩形的試料セル方式は、感度の点について十分な配慮がされておらず、低容量化の際に生ずる感度低下を抑える工夫が充分でない問題があつた。これを蛍光光度計の構造の概略図である。第5図で簡単に説明するが、試料セル以外の光学系は第4図と同じなので省略する。試料セルは断面図であり、試料部38、透明部材34、35、不透明部材36、37から成り、励起光27が励起光入射面40から試料セルに照射され、蛍光は試料セルの蛍光出射面50より出射光33として出射される。ここでは、不透明部材36、37の設置により励起光からの透光は著しく低減できる。さらに、試料セルの断面を矩形とし、励起光入射面40の幅を蛍光出射面50の幅より広くとることによって、励起光の光量を充分に得て高感度化を図っている。しかし、この矩形状の構造は励起光路長の減少を伴い、どの程度の高感度化につながるかは疑問である。特に、試料セルの低容量化の際には、光反射層を付加するなどの工夫が必要である。

本発明の目的は、蛍光光度計用の試料セルの容積を小さくしても高感度の分析が可能な試料セルを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は、紫外・可視域の光を放射する光源と、該光源からのある特定の波長域の励起光を試料セルに照射する励起波長選択器と、該試料セルの試料から発する蛍光を励起光が入らないように励起光の進行方向に対して直角方向から取り出した後にそのスペクトルを測定する蛍光波長選択器と光検出器とを含んで成る蛍光光度計において、前記試料セルを次のように作製することにより、達成される。つまり、試料セルは、試料を入れる試料部の断面を角形となるように透明部材と不透明部材とを固着して形成し、該試料部の少なくとも4隅は不透明部材に接する構造とし、さらに試料セルの蛍光出射面および／または励起光入射面と対向する試料セル壁の内面に、耐食性金属層、あるいは光高反射率金属と該光高反射率金属を被覆する耐食性透明材料で構成する層を蒸着、ある

いはスパッタリングで形成した光反射層を設置することで、達成される。

〔作用〕

試料セルの励起光入射面から試料部に入射した励起光は試料中の蛍光物質を励起するが、蛍光光量は励起光路長に比例するので、励起光入射面に対向する試料セル壁の内面に光反射層を設ければ、励起光路長が2倍になり、高感度化が図れる。また、透明部材の壁面で散乱される励起光の多くは、試料部の少なくとも4隅に接して設けられた不透明部材で遮蔽され、蛍光波長選択器に入射することは少なく、励起光の透光を低減することができる。さらに、蛍光物質から生ずる蛍光は、材料セルの蛍光出射面へ直接向う光の他に、該蛍光出射面に対向する試料セル壁の内面に光反射層を設ければ、該光反射層に向う光も反射されて蛍光出射面に向うので、測定される蛍光光量は約2倍となり、高感度化が図れる。このように透光を低減し、蛍光光量を増大するように動作するので、蛍光セルの容積を小さくしても、高感度の分析が可能と

なる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を第1図ないし第3図により説明する。

第1図は、本発明による蛍光光度計用試料セルの実施例を示す断面図であるが、試料セル以外の蛍光光度計の光学系の概略は第4図あるいは第5図と同じである。試料セルの断面は、透明部材1、2、黒色石英などで作る不透明部材3、4、光反射層5、これらで囲まれる断面角形（正方形または長方形）の試料部6から成る。後述する方法で光反射層5を形成した不透明部材4は、他のセル部材1、2、3と強固に接合され、試料の漏れは生じない。励起光7は励起光入射面13から試料セルに照射され、試料中の蛍光物質を励起し、該蛍光物質が発する蛍光は四方に放射される。この中で、直接に蛍光出射面14に向い、該蛍光出射面14を通過する直接出射光8、および光反射層5の方向に向い、該光反射層5で反射された後に前記蛍光出射面を通過す

る反射出射光9を蛍光として検出できるため、高感度化が実現できた。さらに、該試料セルは、不透明部材3、4を用いているため、透明部材1、2の壁面で発生する励起光7の散乱光が透光として蛍光と一緒に検出されるのを低減することができる。このため、高感度の低容量試料セルが実現できる。この試料セルは、パンチ式では断面図で示す角筒に底蓋を付加して使用するが、液体クロマトグラフのようなフロー式では角筒に配管を接続して用いる。この図では、光反射層5の形成手順として、まず光反射層5を形成する不透明部材4表面の形成場所にエッチングを施した。その後、ロジウムやイリジウムのような耐食性金属を蒸着あるいはスパッタリングにより形成場所に付けて1層の光反射層を形成するか、アルミニウムのような光高反射率金属、シリコン酸化物のような耐食性透明材料の順で蒸着あるいはスパッタリングにより2種の材料を形成場所に付けて2層の反射層を形成した。しかし、光反射層5の厚みは、 $0.1\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ であるので、エッチングを用

いない方が作業工程が簡略化でき、かつ光反射層5の厚みも励起光入射面13の幅に比し無視できる。

第2図は、本発明による蛍光光度計用試料セルの他の実施例を示す断面図である。該試料セルは前述のエッチングを用いない方法により作製されており、光反射層5が不透明部材4の表面に直接形成されている他は、第1図と構成、動作原理とも同じである。本実施例では、第1図の試料セルに比し、作業工程が簡易化できる効果が付加される。

第3図は、本発明による蛍光光度計用試料セルの他の実施例を示す断面図である。試料セルの断面は、透明部材1、2、不透明部材3、4、15、光反射層5、10、これらで囲まれる断面角形の試料部6から成る。前述した方法で光反射層5、10を形成した不透明部材4、15は、他のセル部材1、2、3と強固に接合され、試料の漏れは生じない。入射励起光11は励起光入射面13から試料セルに照射され、試料部6を通過した後に

前記光反射層10で反射され反射励起光12となり、再度試料部6を通過する。このため、励起光路長は2倍となり、往路の励起光で励起されなかつた試料中の蛍光物質も往路の励起光で励起され、蛍光を発する。蛍光物質からの蛍光は、前述のように直接出射光8と反射出射光9として検出できる。励起光11、12からの散乱光は、不透明部材3、4、15で低減できる。このため、前述の第1図、第2図の実施例より、より高感度の低容量試料セルが実現できる効果がある。第3図では、不透明部材4、15にエッチングを行つて光反射層5、10を形成する方式を図示したが、第2図のようにエッチングを行わない方式も可能である。

以上の実施例には、試料部断面形状が正方形の試料セルを示したが、勿論、試料部断面形状は長方形、既に矩形であつても構わない。

(発明の効果)

本発明によれば、蛍光分析計の試料セルの容量を小さくしても、透光を低減できるとともに、低容量化による蛍光光量の低減を抑えることができ

るので、低容量高感度の試料セルができる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の蛍光光度計用試料セルの断面図、第2図及び第3図は本発明の他の実施例の蛍光光度計用試料セルの断面図、第4図及び第5図は従来の蛍光光度計用試料セルの断面を含む蛍光光度計の構造図である。

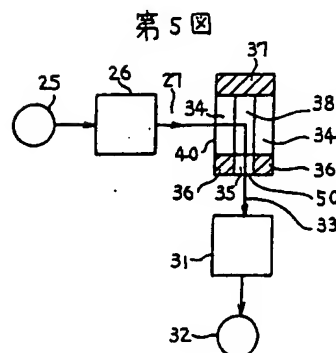
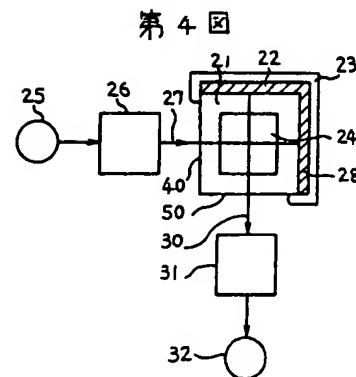
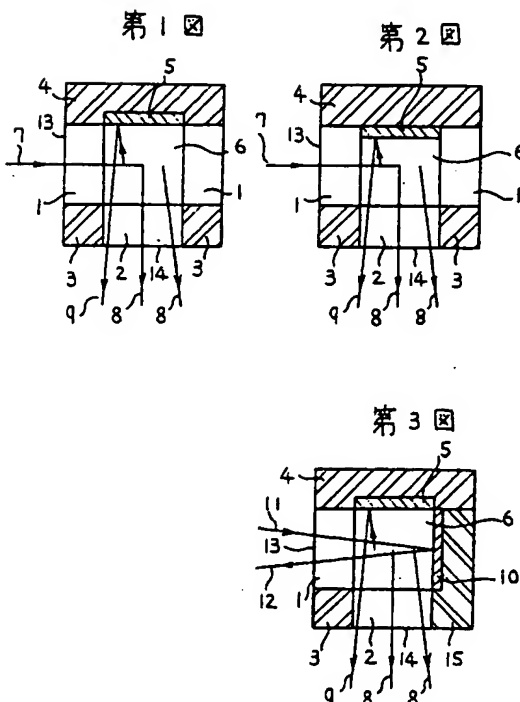
1, 2, 21, 34, 35…透明部材、3, 4, 15, 36, 37…不透明部材、5, 10, 22, 28…光反射層、6, 24, 38…試料部、13, 40…励起光入射面、14, 50…蛍光出射面。

代理人 弁理士 小川勝男



1, 2…透明部材
3, 4, 15…不透明部材
5, 10…光反射層
6…試料部
13…励起光入射面
14…蛍光出射面

21, 34, 35…透明部材
22, 28…光反射層
24, 38…試料部
36, 37…不透明部材
40…励起光入射面
50…蛍光出射面



第1頁の続き

②発 明 者 宮 城 宏 行 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内